

Rec'd PCT/PTO 19 MAY 2005  
PCT/JP03/14832 #2

18.12.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 1 月 2 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 3 6 0 5 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 3 3 6 0 5 3 ]

出    願    人            新 日 本 製 鐵 株 式 会 社  
Applicant(s):

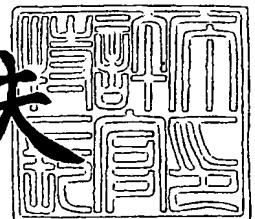
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

RECEIVED  
12 FEB 2004  
WIPO      PCT

2 0 0 4 年   1 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 NS00360  
【提出日】 平成14年11月20日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 B21C 37/02  
B32B 3/12

## 【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 稲熊 徹

## 【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 紺谷 省吾

## 【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 田村 元紀

## 【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 坂本 広明

## 【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100107892

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 俊太

【選任した代理人】

【識別番号】 100105441

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 久喬

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089005

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属箔及びハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 箔厚み  $t$  が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $40\text{ }\mu\text{m}$  以下、 $20^{\circ}\text{C}$  から  $1000^{\circ}\text{C}$  までの熱膨張係数  $\alpha$  が  $15\text{ }\mu\text{m}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$  以上  $23\text{ }\mu\text{m}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$  以下、 $900^{\circ}\text{C}$  で測定した  $0.2\%$  耐力  $\sigma$  ( $\text{N}/\text{mm}^2$ ) と箔厚み  $t$  ( $\mu\text{m}$ ) と熱膨張係数  $\alpha$  ( $\mu\text{m}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$ ) の関係が下記 (1) 式を満足していることを特徴とする金属箔。  
$$\sigma \geq (-9.0875 \times \alpha^2 + 4.2913 \times 10^2 \times \alpha - 3.82415 \times 10^3) / t \quad (1)$$

【請求項2】 箔の成分が質量%で、Si:  $0.1\%$  以上  $1.0\%$  以下、Mn:  $0.5\%$  以下、Al:  $6\%$  以上  $10\%$  以下、Cr:  $15\%$  以上  $25\%$  以下、残部 Fe 及び不可避不純物からなることを特徴とする請求項1に記載の金属箔。

【請求項3】 箔の成分が質量%でさらに、Ti:  $0.02\%$  以上  $0.1\%$  以下と Nb:  $0.02\%$  以上  $0.3\%$  以下の一方又は両方、La:  $0.01\%$  以上  $0.1\%$  以下、Ce:  $0.01\%$  以上  $0.1\%$  以下、P:  $0.01\%$  以上  $0.05\%$  以下を含むことを特徴とする請求項2に記載の金属箔。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の金属箔を用いてなることを特徴とするハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、耐酸化性に優れた金属箔、及び該金属箔を用いてなるハニカム構造体に関し、特に高温耐久性に優れた触媒担体用の金属箔及びハニカム構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

内燃機関の排気ガスを浄化する目的で、排気ガス経路に触媒を担持した触媒コンバータが配置される。また、メタノール等の炭化水素化合物を水蒸気改質して水素リッチなガスを生成するメタノール改質装置やCOをCO<sub>2</sub>に改質して除去するCO除去装置、あるいはH<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>Oに燃焼して除去するH<sub>2</sub>燃焼装置におい

ても、同様に触媒を担持した担体が用いられる。これら触媒担体は、ガスが通過する多数のセルを有し、各セルの壁面には触媒がコーティングされ、通過するガスと触媒とが広い接触面積で接触することが可能になっている。

#### 【0 0 0 3】

これらの目的で用いられる触媒担体としては、セラミックス触媒担体とメタル触媒担体とがある。メタル触媒担体は、耐熱合金を用いた厚み数十 $\mu\text{m}$ の平箔と波箔とを交互に巻き回し、あるいは積層することによって円筒形のメタルハニカム体とし、このメタルハニカム体を円筒形の金属製の外筒に装入してメタル担体とする。このメタル担体のガス通路となるハニカム体のセルの金属箔の表面に触媒をしみ込ませた触媒担持層を形成し、触媒担体とする。平箔と波箔とを巻き回し積層したハニカム体の該平箔と波箔との接触部は、ろう付け等の手段によって接合し、ハニカム体を強度のある構造体とする。

#### 【0 0 0 4】

排気ガス浄化用の触媒担体を用いるに際し、触媒担体が着火温度以上の温度になると触媒反応が進行する。エンジン開始時においては、触媒担体の温度が低温度であるため、通過する排気ガスの温度によって触媒担体が昇温し、着火温度以上の温度となつてはじめて触媒反応が開始される。エンジン始動から触媒反応開始までの時間がかかると、この間に排出される排気ガスは触媒による浄化が行われないままに排出されることとなるので好ましくない。従って、エンジン始動時の触媒担体温度の昇温速度を上げ、始動直後の浄化性能を向上させることが重要である。

#### 【0 0 0 5】

ハニカム構造体を構成する金属箔の厚みを薄くすれば、ハニカム構造体の熱容量を小さくすることができ、エンジン始動時の昇温速度を向上することが可能になる。箔厚を薄くすると耐酸化性が低下することが知られており、ハニカム構造体を構成する金属箔中のAl濃度を増大する方法が提案されている。しかしながら、薄箔化することにより、耐酸化性もさることながら、ハニカム構造体が、使用中の高温・高圧の排ガスによってちぎれ飛んだり、熱応力によってつぶれたり、破断したりするトラブルに対する対応を講じることも重要である。

## 【0006】

特許文献1においては、Fe-Cr-Al合金に、安価なYミッシュを添加して耐酸化性を確保し、さらにNb、Ta、Mo、Wのうち少なくとも一種以上を添加して高温耐力を向上させるものであって、900～1000℃の排ガスによる冷熱耐久試験に耐えられるものを開示している。

## 【0007】

特許文献2においては、600℃と700℃での高温耐力が、それぞれ22 kgf/mm<sup>2</sup>以上、11 kgf/mm<sup>2</sup>以上のステンレス鋼箔材のハニカムから構成されたメタル担体であり、900～1000℃の排ガスによる冷熱試験に耐える耐久性を有するものが開示されている。

## 【0008】

特許文献3には、ハニカム体を構成する平箔と波箔との全接合点を接合し、半径方向の弾性率が200 kg/mm<sup>2</sup>以下にした耐久性に優れたハニカム体が開示されている。

## 【0009】

特許文献4には、箔厚が17 μm以上40 μm以下、700℃における耐力が350/t (kgf/mm<sup>2</sup>) 以上であって、かつAlおよびCr含有量と箔厚tの関係を限定したものが記載されている。

## 【0010】

## 【特許文献1】

特開平5-27737号公報

## 【特許文献2】

特開平6-389号公報

## 【特許文献3】

特開平8-168679号公報

## 【特許文献4】

特開平8-168680号公報

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】

前記の従来技術は、いずれもハニカム体の高温耐久性の向上を狙ったものであるが、いずれも高温での耐力を増加させたり、ハニカム体内における部分的な弾性率を減少させて目的を達成しようとするものである。耐力を向上させる方法では、素材の加工性が低下することは免れなく、圧延等の加工コストが増えてしまう。また、ハニカム体の弾性率を局部的に減少させる方法では箔温度が1000℃を超える場合には効果は十分ではない。

#### 【0012】

本発明は、箔素材の温度が1000℃を超えるような過酷な条件下で使用できる優れた高温耐久性を有する金属箔、およびハニカム構造体を提供することを目的とする。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

排気ガス浄化処理中の触媒担体においては、半径方向の中心の温度が高く周辺温度が低いという温度勾配を有している。また、軸方向では排気ガス入側端部の温度が高く、出側に行くほど温度が低くなるという温度勾配も有している。触媒担体の熱膨張は、このような温度勾配に起因して熱膨張差が生じ、その結果として触媒担体の内部には熱応力が働くこととなる。即ち、使用する金属箔の熱膨張係数が大きくなるほど、処理中における触媒担体中の熱応力も増大することとなる。

#### 【0014】

本発明は上記の点に着目してなされたものであり、金属箔が具備すべき耐力の条件を、金属箔の箔厚と熱膨張係数との関係において特定した点に特徴がある。これにより、金属箔の実際の熱膨張係数毎に、最も好ましい耐力範囲を特定することができ、1000℃を超えるような過酷な条件においても優れた高温耐久性を有する金属箔、ハニカム構造体を製造することが可能になった。

#### 【0015】

即ち、本発明の要旨とするところは以下の通りである。

(1) 箔厚み  $t$  が  $10\ \mu\text{m}$  以上  $40\ \mu\text{m}$  以下、 $20^\circ\text{C}$  から  $1000^\circ\text{C}$  までの熱膨張係数  $\alpha$  が  $15\ \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  以上  $23\ \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  以下、 $900^\circ\text{C}$  で測定した0

、2%耐力 $\sigma$  (N/mm<sup>2</sup>) と箔厚み $t$  ( $\mu$ m) と熱膨張係数 $\alpha$  ( $\mu$ m/m/°C) の関係が下記(1)式を満足していることを特徴とする金属箔。

$$\sigma \geq (-9.0875 \times \alpha^2 + 4.2913 \times 10^2 \times \alpha - 3.82415 \times 10^3) / t \quad (1)$$

(2) 箔の成分が質量%で、Si: 0.1%以上1.0%以下、Mn: 0.5%以下、Al: 6%以上10%以下、Cr: 15%以上25%以下、残部Fe及び不可避不純物からなることを特徴とする上記(1)に記載の金属箔。

(3) 箔の成分が質量%でさらに、Ti: 0.02%以上0.1%以下とNb: 0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La: 0.01%以上0.1%以下、Ce: 0.01%以上0.1%以下、P: 0.01%以上0.05%以下を含むことを特徴とする上記(2)に記載の金属箔。

(4) 上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の金属箔を用いてなることを特徴とするハニカム構造体。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の金属箔は、箔厚み $t$ が10 $\mu$ m以上40 $\mu$ m以下、20°Cから1000°Cまでの熱膨張係数 $\alpha$ が15 $\mu$ m/m/°C以上23 $\mu$ m/m/°C以下、900°Cで測定した0.2%耐力 $\sigma$  (N/mm<sup>2</sup>) と箔厚み $t$  ( $\mu$ m) と熱膨張係数 $\alpha$  ( $\mu$ m/m/°C) の関係が下記(1)式を満足していることを特徴とする。

$$\sigma \geq (-9.0875 \times \alpha^2 + 4.2913 \times 10^2 \times \alpha - 3.82415 \times 10^3) / t \quad (1)$$

#### 【0017】

以上のように、箔素材の厚み、熱膨張率、高温における耐力を独自の関係式で制御することによって、ハニカム構造体の冷熱耐久性（高温と低温の雰囲気を繰り返す環境においた場合における耐久性）を向上させ、箔素材温度が1000°Cを超える使用範囲で優れた高温耐久性を有するハニカム構造体を提供することが可能になった。上記(1)式は、数多くの実験データを元にして導出したものであり、その限定理由は以下に述べるとおりである。

#### 【0018】

箔厚み $t$ は、10 $\mu$ m未満では座屈やつぶれが生じやすいので、下限を10 $\mu$ mとした。また40 $\mu$ mを超えるとハニカム構造体の背圧が高くなり、ハニカム



構造体を通過するガスの抵抗が増大しすぎるので、上限を  $40\text{ }\mu\text{m}$  とした。

#### 【0019】

熱膨張係数  $\alpha$  は、 $15\text{ }\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  未満では冷熱特性は耐力のみに依存するため本発明の関係式は適用できないので、下限を  $15\text{ }\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  とした。熱膨張係数  $\alpha$  の下限は、好ましくは  $16\text{ }\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  である。また、 $23\text{ }\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  を超えると熱応力が大きくなりすぎ、本発明の関係式で求められる耐力を有していても十分な耐久性が得られないため、上限を  $23\text{ }\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  とした。

#### 【0020】

耐力  $\sigma$  については、(1) 式の右辺の値未満であると、高温と低温の雰囲気を繰り返す環境においた場合において箔切れや箔つぶれが頻発し、十分な耐久性が得られないことが明らかになったので、(1) 式の範囲とした。金属箔の熱膨張係数が大きくなるほど、触媒担体を使用したときのハニカム構造体にかかる熱応力が大きくなり、必要な耐力の下限値も大きな値となっている。

#### 【0021】

本発明の金属箔及びハニカム体を構成する金属箔としては、箔の成分が質量%で、Si: 0.1%以上1.0%以下、Mn: 0.5%以下、Al: 6%以上10%以下、Cr: 15%以上25%以下、残部Fe及び不可避不純物からなる金属箔を用いると、耐力  $\sigma$  の値が前記(1)式を満たすと同時に、耐酸化性が向上し好ましい。

#### 【0022】

Mnを0.5%以下とするのは、これによって金属箔の耐酸化性を確保するためである。

#### 【0023】

Siについては、Siを0.1%以上含有させることにより、金属箔の耐酸化性を向上させることができるので、下限を0.1%とする。またSi含有量が1.0%を超えると金属箔の脆化が進むので、上限を1.0%とする。

#### 【0024】

Alを6%以上含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Al含有量が10%を超えると金属箔の脆化が進むので、上限を

10%とする。

#### 【0025】

Crを15%以上含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Cr含有量が25%を超えると金属箔の脆化が進むので、上限を25%とする。

#### 【0026】

本発明の金属箔及びハニカム体を構成する金属箔は、さらに、Ti: 0.02%以上0.1%以下とNb: 0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La: 0.01%以上0.1%以下、Ce: 0.01%以上0.1%以下、P: 0.01%以上0.05%以下を含むこととすると好ましい。

#### 【0027】

Ti: 0.02%以上、Nb: 0.02%以上の一方又は両方を含有することにより、金属箔の靱性を改善することができる。ただし、Tiが0.1%、Nbが0.3%を超えると金属箔の耐酸化性に悪影響を及ぼすので、これらの値を上限とした。

#### 【0028】

La: 0.01%以上、Ce: 0.01%以上を含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上することができる。ただし、Laが0.1%、Ceが0.1%を超えると熱延割れの原因となるので、これらの値を上限とした。

#### 【0029】

Pを0.01%以上含有すると、La、Ce含有時の熱延割れ発生を防止する効果がある。ただし、P含有量が0.05%を超えると耐酸化性の劣化を招くので、この値を上限とした。

#### 【0030】

上記本発明の金属箔は、高温耐久性に優れたメタル触媒担体用の箔として好適である。

#### 【0031】

上記本発明の金属箔を用いて構成したハニカム構造体は、ハニカムのセル表面に触媒を担持させて触媒担体としたとき、1000℃を超えるような過酷な条件

下で利用できる優れた高温耐久性を有する触媒担体を得ることができる。

#### 【0032】

次に、本発明の金属箔及びハニカム構造体の製造方法について説明する。

#### 【0033】

Fe-Cr-Al系ステンレス鋼箔の製造において、鋼板圧延前のAl含有量が6.5%を超えると、熱間圧延が困難となることが知られている。本発明の金属箔の好ましい成分範囲において、Al含有量は6~10%であるが、このような高いAl濃度を有する金属箔を、当該成分を有する鋳片から直接熱間圧延を経て製造することは困難である。

#### 【0034】

本発明においては、Al含有量が6.5%未満の金属箔又は冷延鋼板（以下「ベース素材」という。）あるいはこの金属箔を用いたハニカム構造体を形成し、このベース素材金属箔又は冷延鋼板あるいはハニカム構造体の箔表面にAlを付着させ、Al付着後に拡散熱処理を施すことによって金属箔中のAl含有量が増大するので、本発明が必要とするAlを含有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼とすることができる。Al付着は、箔圧延前の冷延板段階において行い、その段階で拡散を行っても、あるいはその後Alを付着した冷延板を箔圧延することとしても良い。Al付着前の冷延板または金属箔はAl含有量が6.5%未満であるので、熱間圧延を良好に行うことができる。Al付着厚みとベース素材厚みとの関係は、ベース素材中のAl量と熱拡散後の目標Al量との差に基づき、このAl量差と拡散によって富化されるAl量が一致するように定めればよい。

#### 【0035】

金属箔を用い、触媒担体として使用されるハニカム構造体を製造するにあたっては、金属箔の平箔と波箔とを交互に巻き回し、あるいは積層してハニカム形状とし、このハニカム体の平箔と波箔との接触部をろう付けすることにより、強固なハニカム構造体を形成する。使用する箔素材の厚みを $t$  ( $\mu\text{m}$ ) とすると、本発明においてはハニカム体のろう付け部の接合強度は接合線1cm当りで $5t$  ( $\text{N/cm}$ ) 以上であることが望ましい。また、接合方法はろう付け方法に加えて、拡散接合方法を用いることができる。

## 【0036】

一方、ベース素材のステンレス鋼箔の表面にA1を付着させ、このような多層構造の金属箔製平箔と波箔とを巻きまわし、あるいは積層してハニカム構造体の形状とし、その後平箔と波箔との接触部を接合しようとする、ろう接合のための高温熱処理時にステンレス鋼箔表面のA1とろう材とが反応し、高融点の金属間化合物を生成し、ろう接合部の接合性が劣化することがある。

## 【0037】

本発明においては、ハニカム体の製造方法として以下のような3つの方法から選択することにより、ろう付け部の接合強度に優れたハニカム構造体を製造することが可能である。

## 【0038】

第1の方法においては、まずA1含有量の少ないベース素材を用いた金属箔を準備し、この金属箔を用いてハニカム体を形成し、ハニカム体の箔と箔との接触部のろう付けまでを行う。その後このハニカム体を構成する金属箔の表面にA1粉末を付着させ、ハニカム体全体を高温熱処理することにより、A1を箔の内部に拡散する。金属箔を用いてハニカム体を形成する際には、金属箔の表面にはA1膜が存在せず、ろう付け段階において箔と箔との接触部は良好な接触状態を保っている、健全なろう付けを行うことができる。その後金属箔の表面にA1粉末を付着させ、拡散熱処理を行うので、ハニカム構造体を構成する金属箔は、本発明に適したA1含有量を有することとなる。A1粉末を付着させる方法としては、A1粉末と溶剤とを含むペイント中にハニカム構造体を浸漬させる方法、あるいはハニカム構造体のセル表面に接着剤を塗布し、その後このハニカム構造体にA1粉末を振りかけることによって、セル表面の接着剤塗布部分にA1粉末を被着させることとしても良い。

## 【0039】

第2の方法においては、A1含有量の少ないベース素材を用いて冷間圧延までを完了し、冷間圧延後の冷延板表面にA1膜を形成し、この冷延板を高温雰囲気中で熱処理することによってA1をベース素材中に拡散し、その後箔圧延を行い、この金属箔を用いてハニカム体を形成し、ハニカム体の箔と箔との接触部をろう

接合する方法を採用することができる。冷間圧延までは鋼板中のA1含有量が少ないので、熱間圧延を良好に完了することができる。冷間圧延後に鋼板表面にA1膜を形成して拡散処理を行うので、金属箔中には本発明として好適なA1含有量を確保することができる。ハニカム体形成時には箔表面にA1膜が存在しないので、その後に行うろう付けで健全な接合部を形成することができる。冷延鋼板の表面にA1膜を形成する方法としては、ベース素材の表面にA1を溶融めっき、電解めっき、粉末塗布、ドライプロセス（蒸着など）などによって行うことができる。

#### 【0040】

第3の方法においては、A1含有量の少ないベース素材を用いて箔圧延までを完了し、ベース素材の箔表面にA1膜を形成し、さらにその外側にろう材とA1に比べて高温で反応し、ろう付け可能な金属膜、例えばFeの膜を形成する。このように多層構造とした金属箔を用いてハニカム体を形成し、その後箔と箔との接触部をろう付け接合する。A1膜の外側にFe膜を被覆させることによってA1膜を表面に露出させないので、接合部のろう材が直接A1膜と接触することがなく、ろう材とA1との反応を抑制することが可能になる。

#### 【0041】

##### 【実施例】

下記に示す各実施例毎に、ステンレス鋼箔製平箔と、ステンレス鋼箔にコルゲート処理を施した波箔とを準備し、この平箔と波箔とをスパイラル状に交互に巻き回してメタルハニカム体とし、同じくステンレス鋼製外筒に挿入してメタル担体とした。メタル担体の直径は100mm、長さは110mm、波箔の波高さは1.25mm、波ピッチは2mmとした。ハニカム体形成後にろう材を塗布し、ハニカム体を高温熱処理することによって、メタルハニカム体の平箔と波箔との接触部のろう付けを行った。

#### 【0042】

このメタル担体をウォッシュコート液中に浸漬し、次いで乾燥することによりセル内部にウォッシュコート層を形成した。このウォッシュコート層中に貴金属からなる触媒をしみ込ませてメタル触媒担体を完成した。

## 【0043】

メタル触媒担体の冷熱耐久性試験を行った。試作した触媒担体を排気量 3000 cc のガソリンエンジンのエキゾーストマニホールド直下に装着し、エンジン試験は 5000 rpm フルスロットル 5 分、エンジン停止・冷却 10 分の冷熱工程を 1200 回繰り返すエンジンベンチテストを行って、50～100 回毎に触媒担体を点検し、ハニカム体のずれや異常酸化の有無を評価することによって行った。

## 【0044】

(実施例 1)

金属箔の箔厚は  $20\ \mu\text{m}$ 、ハニカム構造体における金属箔の成分、熱膨張率  $\alpha$ 、耐力  $\sigma$ 、(1) 式の右辺の値は表 1 に示すとおりである。

## 【0045】

まず Al 含有量が 5 % 以下の各種 Fe-Cr-Al 成分系合金を溶製、その後、熱延・冷延によってベース素材となる厚み 0.4 mm 冷延鋼板を製造した。660℃の温度に熔融させた 90 質量% Al-10 質量% Si めっき浴中へ上記鋼板を通板させて、表面に Al-Si 合金を付着させた。ここでワイピング流量を変えてめっき厚みを調整し、ベース素材中の Al 含有量と熱拡散後の目標 Al 量の差に基づくめっき厚みにした。Al の鋼中への拡散は真空中における熱処理で実施し、その後に冷間圧延を行って厚み  $20\ \mu\text{m}$  の箔素材を得た。得られた箔素材の一部から高温引張試験片 (13 号 B) と熱膨張係数測定試験片を切り出し、900℃における 0.2 % 耐力、および 20℃から 1000℃へ昇温させる際の熱膨張係数を求めた。ここで、引張試験における歪み速度は 0.3 %/min 一定であり、また、熱膨張係数測定の昇温速度は 10℃/min 一定であった。

## 【0046】

なお、本発明例 No. 1～6、および、比較例 No. 7、9 の箔素材については上記の熔融めっきを用いた方法で製造し、比較例 No. 8 の箔素材については Fe-Cr-Al 成分系合金を溶製、熱延・冷延によって箔素材を製造した。

## 【0047】

上記の箔素材にコルゲート加工を施した波箔と平箔を組み合わせて部分的にろ

う付け接合を施してハニカム構造体を作製した。このときのろう付け部の1cm当りの接合強度はいずれも100N以上であり、ろう付けが良好であることを確認できた。

【0048】

【表1】

No.	金属箔成分(質量%)						熱膨張係数 ( $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ )	耐力 ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	(1)式右辺 ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	冷熱耐久試験 結果
	Cr	Al	Ti	Nb	La	Ce				
1	20	6.0	0.06	—	0.04	0.04	16.5	38.8	24.1	OK
2	19	7.0	0.06	—	0.04	0.04	17.2	42.1	28.4	OK
3	19	8.4	0.06	—	0.04	0.04	18.3	50.2	34.3	OK
4	18	10.3	0.06	—	0.04	0.04	20.0	56.1	41.2	OK
5	18	7.0	—	0.05	0.04	0.04	17.3	65.3	29.0	OK
6	15	7.1	—	0.05	0.04	0.04	17.3	59.8	29.0	OK
7	12	6.5	0.06	—	0.04	0.04	16.9	24.8	26.6	1100回でずれ
8	10	2.0	0.06	—	0.04	0.04	14.3	15.3	7.7	50回で異常酸化
9	17	12.6	0.06	—	0.04	0.04	24.3	62.4	47.2	1000回でずれ

本発明例

比較例

【0049】

冷熱耐久試験結果を表1に示す。

【0050】

本発明例No. 1～6については、熱膨張率 $\alpha$ 、耐力 $\sigma$ がいずれも本発明範囲

内にあり、冷熱耐久試験結果は良好であった。

【0051】

比較例No. 7は、耐力が(1)式を満足せず、冷熱耐久試験1100回でハニカム体にずれが生じた。耐力が(1)式を満足しなかったのは、箔素材の成分系のうちCr含有量が12%と低かったためである。

【0052】

比較例No. 8は、熱膨張係数が本発明範囲の下限未満であり、冷熱耐久試験50回で異常酸化が起こった。熱膨張係数が低かった原因、及び異常酸化が起こった原因は、いずれも金属箔中のAl含有量が2%と低かったためである。

【0053】

比較例No. 9は、熱膨張係数が本発明範囲の上限を超えており、熱応力が大きすぎるために1000回でハニカム体のずれが生じた。熱膨張率が高かった原因はAl含有量が12.6%と高かったためである。

【0054】

(実施例2)

金属箔の箔厚は $30\mu\text{m}$ 、ハニカム構造体における金属箔の成分、熱膨張率 $\alpha$ 、耐力 $\sigma$ 、(1)式の右辺の値は表2に示すとおりである。

【0055】

実施例1と同様の製造方法で厚み $30\mu\text{m}$ の箔素材を製造し、この箔素材を用いてハニカム構造体を製造した。このときのハニカム体のろう付け部の1cm当りの接合強度はいずれも150N以上であり、ろう付けが良好であることを確認できた。

【0056】



【表2】

No.	金属箔成分(質量%)						熱膨張係数 ( $\mu\text{m/m/}^{\circ}\text{C}$ )	耐力 ( $\text{N/mm}^2$ )	(1)式右边 ( $\text{N/mm}^2$ )	冷熱耐久試験 結果
	Cr	Al	Ti	Nb	La	Ce				
1	20	6.1	0.06	—	0.04	0.04	16.6	38.3	16.5	OK
2	19	7.1	0.06	—	0.04	0.04	17.3	42.5	19.3	OK
3	19	8.5	0.06	—	0.04	0.04	18.4	51.3	23.2	OK
4	18	10.0	0.06	—	0.04	0.04	19.8	57.2	27.0	OK
5	12	2.3	0.06	—	0.04	0.04	14.5	23.5	6.3	300回で異常酸化
6	17	13.0	0.06	—	0.04	0.04	25.0	65.4	30.8	400回でずれ

冷熱耐久試験結果を表2に示す。

## 【0057】

本発明例No. 1～4については、熱膨張率 $\alpha$ 、耐力 $\sigma$ がいずれも本発明範囲内にあり、冷熱耐久試験結果は良好であった。

## 【0058】

比較例No. 5は、熱膨張係数が本発明範囲の下限未満であり、冷熱耐久試験300回で異常酸化が起こった。熱膨張係数が低かった原因、及び異常酸化が起こった原因は、いずれも金属箔中のAl含有量が2.3%と低かったためである。

## 【0059】

比較例 No. 6 は、熱膨張係数が本発明範囲の上限を超えており、熱応力が大きすぎるために4000回でハニカム体のずれが生じた。熱膨張率が高かった原因はAl含有量が13.0%と高かったためである。

## 【0060】

## 【発明の効果】

本発明は、金属箔が具備すべき耐力の条件を、金属箔の箔厚と熱膨張係数との関係において特定し、さらに熱膨張率の好適範囲を特定することにより、温度が1000℃を超えるような過酷な条件下で使用できる優れた高温耐久性を有する金属箔、およびハニカム構造体を製造することが可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒担体として、温度が1000℃を超えるような過酷な条件下で利用できる優れた高温耐久性を有する金属箔、およびハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 箔厚み  $t$  が  $10\mu\text{m}$  以上  $40\mu\text{m}$  以下、 $20^\circ\text{C}$  から  $1000^\circ\text{C}$  までの熱膨張係数  $\alpha$  が  $15\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  以上  $23\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  以下、 $900^\circ\text{C}$  で測定した0.2%耐力  $\sigma$  ( $\text{N}/\text{mm}^2$ ) と箔厚み  $t$  ( $\mu\text{m}$ ) と熱膨張係数  $\alpha$  ( $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ ) の関係が下記(1)式を満足していることを特徴とする金属箔。

$$\sigma \geq (-9.0875 \times \alpha^2 + 4.2913 \times 10^2 \times \alpha - 3.82415 \times 10^3) / t \quad (1)$$

箔の成分が質量%で、Si：0.1%以上1.0%以下、Mn：0.5%以下、Al：6%以上10%以下、Cr：15%以上25%以下、残部Fe及び不可避免不純物からなる。上記金属箔を用いてなることを特徴とするハニカム構造体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 6 0 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 6 5 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

氏 名

新日本製鐵株式会社